

## 知识介绍

# 现代颗粒粒度测量技术

胡松青 李琳 郭祀远 蔡妙颜

(华南理工大学食品与生物工程学院, 广州 510640)

**摘要:** 颗粒粒度的测定已成为现代测量学的一个重要分支。介绍了筛分法、显微镜法、沉降分析法、电感应法等传统颗粒粒度测量技术的方法和原理, 并着重介绍了光散射法、质谱法、基于布朗运动的粒度测量法等近年来发展起来的颗粒粒度测量新方法。

**关键词:** 颗粒; 粒度; 测量

中图分类号: O657

文献标识码: A

## Modern technology of particle size measurement

HU Song-qing, LI Lin, GUO Si-yuan, CAI Miao-yan

(College of Food and Biological Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Particle size measurement has become an important branch of modern surveying. Methods and principles of traditional particle size measurement technologies such as sieving analysis, microscopic analysis, sedimentation analysis and electric induction were introduced. New methods and novel technologies for particle size measurement developed in the recent years such as light scattering, mass spectrometry and measurement based on Brownian movement were also discussed.

**Key words:** particle; particle size; measurement

目前,在现代化工业生产、国防建设和高科技领域中,颗粒材料,特别是超细粉体材料的地位越来越重要,并广泛应用于医药、化工、冶金、电子、机械、轻工、建筑及环保等行业。颗粒材料的许多重要特性是由颗粒的平均粒度及粒度分布等参数所决定的,例如,粒度的分布影响白砂糖的晶体群质量<sup>[1]</sup>;水泥粒度决定水泥的凝结时间;颜料粒度决定其着色能力;荧光粉粒度决定电视机、监视器等屏幕的显示亮度和清晰度;催化剂粒度也部分地决定其催化活性等。此外,颗粒粒度对食品的味感、药物的效用、冶金粉末的烧结能力及炸药的爆炸强度等也有很大的影响。因此,随着科学技术的发展,有关颗粒粒度测量技术受到人们的普遍重视,已经逐渐发展成为现代测量学中的一个重要分支。

颗粒粒度测定的方法有很多,现已研制并生产了 200 多种基于不同工作原理的测量装置,并且不

断有新的颗粒粒度测量方法和测量仪器研究成功<sup>[2]</sup>。传统的颗粒测量方法有筛分法、显微镜法、沉降法、电感应法等,近年来发展的方法有激光衍射法、在显微镜法基础上发展的计算机图像分析技术、基于颗粒布朗运动的粒度测量法及质谱法等。

## 1 颗粒粒度测量方法及原理

### 1.1 筛分法 (Sieving Analysis)

颗粒粒度的测定方法中历史最长、最通行的是筛分法<sup>[3]</sup>,它是借助人工或不同的机械振动装置,将颗粒样品通过一系列具有不同筛孔直径的标准筛(即筛系),分离成若干个粒级,再分别称重,然后求得以质量分数表示的颗粒粒度分布。按不同的标准有不同的筛系,目前国际上通行的筛系有美国 TYLES 筛系、美国 ASTM 筛系、国际标准化组织 ISO 筛系、日本 JIS 筛系、英国 BS 筛系等。筛分法适于

收稿日期: 2001-09-03

基金项目: 广东省自然科学基金(000453)和华南理工大学自然科学基金资助项目。

作者简介: 胡松青,男,1972 年生,讲师,博士生;李琳,男,1962 年生,博士,教授,博导,主要从事糖类物质及其药物的制备与生物利用和分离与纯化及其计算机模拟方面的研究。

测量粒度为 30  $\mu\text{m}$  以上的颗粒。

筛分法的优点在于其设备简单、操作简便、易于实行。但是筛分法有一个很大的缺点,就是在筛分操作过程中,颗粒有可能破损或断裂,因此筛分特别不适合测定长形针状或片状颗粒的粒度。同时必须注意到,非球形的颗粒通过筛子在一定程度上取决于颗粒的方向,造成测量误差。此外,含有结合水的颗粒粒度的测量不适宜采用筛分法。

### 1.2 显微镜法 (Microscopy)

显微镜法是另一种测定颗粒粒度的常用方法。根据晶体粒度的不同,既可采用一般的光学显微镜,也可以采用电子显微镜。光学显微镜测定范围为 0.8 ~ 150  $\mu\text{m}$ ,大于 150  $\mu\text{m}$  者可用简单放大镜检查,小于 0.8  $\mu\text{m}$  者必须用电子显微镜观察,透射电子显微镜常用于直接观察大小在 0.001 ~ 5  $\mu\text{m}$  范围内的颗粒。

显微镜法有可能查清在制备过程中颗粒产品合成聚集体以及破碎为碎块的情况,因此在测量过程中有可能考虑颗粒的形状,绘出特定表面的粒度分布图,而不只是平均粒度的分布图。但是在用电子显微镜对超细颗粒的形貌进行观察时,由于颗粒间普遍存在范德华力和库仑力,颗粒极易形成球团,给颗粒粒度测量带来困难,需要选用分散剂或适当的操作方法对颗粒进行分散<sup>[4]</sup>。

传统的显微镜法测定颗粒粒度分布时,通常采用显微拍照法将大量颗粒试样照相,然后,根据所得的显微照片,采用人工的方法进行颗粒粒度的分析统计。由于测量结果受主观因素影响较大,测量精度不高,而且操作繁重费时,容易出错。

近年来随着微电子技术渗入到各个科学领域,采用综合性图像分析系统可以快速而准确地完成显微镜法中的测量和分析统计工作。

综合性的图像分析系统,如扫描-图像分析系统、探针-图像分析系统<sup>[5]</sup>,是在体视学的基础上,结合现代信息技术发展起来的,它可对颗粒粒度进行自动测量并自动分析统计。德国 ZBAS-2000 图像分析仪就是显微镜对被测颗粒进行成像,然后通过计算机图像处理技术完成颗粒粒度的测定。图像分析技术因其测量的随机性、统计性和直观性被公认为是测定结果与实际粒度分布吻合最好的测试技术。

### 1.3 沉降法 (Sedimentation Size Analysis)

沉降法的原理是基于颗粒处于悬浮体系时,颗粒本身重力(或所受离心力)、所受浮力和黏滞阻力三者平衡,并且黏滞力服从斯托克斯定律来实施测

定的,此时颗粒在悬浮体系中以恒定速度沉降,而且沉降速度与粒度大小的平方成正比<sup>[6]</sup>。值得注意的是,只有满足下述条件才能采用沉降法测定颗粒粒度:颗粒应当接近于球形,并且完全被液体润湿;颗粒在悬浮体系的沉降速度是缓慢而恒定的,而且达到恒定速度所需时间很短;颗粒在悬浮体系中的布朗运动不会干扰其沉降速度;颗粒间的相互作用不影响沉降过程。测定颗粒粒度的沉降法分为重力沉降法和离心沉降法两种,重力沉降法适于粒度为 2 ~ 100  $\mu\text{m}$  的颗粒,而离心沉降法适于粒度为 0.01 ~ 20  $\mu\text{m}$  的颗粒。

重力沉降法的分析方案有很多种,包括均匀悬浮体增量法、移液法、比重计法、沉没子法、密度差天平法、消光沉降法、X 射线消光沉降法等。目前较通行的方法就是消光沉降法,由于不同粒度的颗粒在悬浮体系中沉降速度不同,同一时间颗粒沉降的深度也就不同,因此,在不同深度处悬浮液的密度将表现出不同变化,根据测量光束通过悬浮体系的光密度变化便可计算出颗粒粒度分布<sup>[7]</sup>。

### 1.4 电感应法 (Coulter)

采用电感应法测定颗粒粒度和数目时,使悬浮于电解质溶液中的被测颗粒通过一小孔,在小孔的横截面上施加电压,当颗粒通过小孔时,小孔两边的电容发生变化,产生脉冲电压,且脉冲电压振幅与颗粒的体积成正比<sup>[8]</sup>。这些脉冲经放大、甄别和计算后,从数据处理结果可以获得悬浮于电解质溶液中颗粒的粒度分布。电感应法的测量下限一般在 0.5  $\mu\text{m}$  左右,美国库尔特公司 (Coulter) 生产的 MULTI-SIZES II 电感应法粒度分析仪上限已达 1 200  $\mu\text{m}$ 。

根据电感应法测量颗粒粒度的原理,电压脉冲主要与颗粒体积有关,颗粒的形状、粗糙度和材料的性质对测量结果的影响应该很少,然而,大量的证据表明,电感应法所测得的粒度参数是颗粒的包围层尺寸。对于球形颗粒来说,电感应法与其他方法相比较有较好的一致性;对于非球形颗粒来说则其结果不一致,尤其对多孔性材料(如尼龙),电感应法所测得的体积可能是骨架体积的几倍,因此对多孔性材料,由于不知道其有效密度,不宜采用本法。

此外,由于电感应法要求所有被测颗粒都悬浮在电解质溶液中,不能因颗粒大而造成沉降现象,因此,对于粒度分布较宽的颗粒样品,电感应法难以得出准确的分析。

### 1.5 光散射法 (Light Scattering)<sup>[9]</sup>

光散射现象的研究分为静态和动态两种,静态

散射(即时间平均散射)测量散射光的空间分布规律,动态光散射则研究散射光在某固定空间位置的强度随时间变化的规律。成熟的光散射理论主要有:夫朗和费(Fraunhofer)衍射理论、菲涅耳(Fresnel)衍射理论、米(Mie)散射理论和瑞利(Royleigh)散射理论等。

### 1.5.1 静态光散射法(Static Light Scattering)

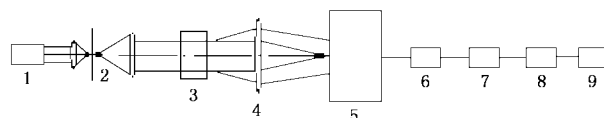
在静态光散射粒度分析法中,当颗粒粒度大于光波波长时,可用夫朗和费衍射测量前向小角区域的散射光强度分布来确定颗粒粒度。当粒子尺寸与光波波长相近时,要用米散射理论进行修正,并利用角谱分析法。基于这两种理论原理的激光粒度分析仪已经应用于生产实际中。以菲涅耳衍射理论为指导实现颗粒粒度测量的原理是在近场(相对于夫朗和费衍射)探测衍射光的相关参数,并计算出粒度分布,该方法具有理论上的可行性,对于实现激光粒度分析仪的小型化是一个很好的方案<sup>[10]</sup>。

较为成熟的激光衍射粒度分析技术是根据夫朗和费衍射理论而开发的<sup>[11]</sup>。1976年,Swithenbank等人首次提出了基于夫朗和费衍射理论的激光颗粒测量方法,其原理是激光通过被测颗粒将出现夫朗和费衍射,不同粒径的颗粒产生的衍射光随角度的分布不同,根据激光通过颗粒后的衍射能量分布及其相应的衍射角可以计算出颗粒样品的粒径分布<sup>[12]</sup>。随后,一些国家相继研制了基于这种原理的激光测粒仪,如中国天津大学精密仪器系研制的LSP-II激光粒度仪、英国马尔文(Malvern)公司生产的SERIES2600C型激光粒度仪、日本SKL-7000激光粒度分析仪、美国库尔特公司生产的LS100型和LS200型全自动激光粒度分析仪等。通常,根据夫朗和费衍射理论设计的激光粒度仪的测量范围为3~1 000  $\mu\text{m}$ 。

激光衍射颗粒粒度分析仪主要由激光器、扩束镜、聚焦透镜、光电探测器和计算机组成<sup>[13]</sup>,图1所示为激光衍射粒度分析仪的原理图。在图1中,来自He-Ne激光器中的一束窄光束经扩束系统扩束后,平行地照射在颗粒槽中的被测颗粒群上,由颗粒群产生的衍射光经聚焦透镜会聚后在其焦平面上形成衍射图,利用位于焦平面上的一种特制的环形光电探测器进行信号的光电变换,然后将来自光电探测器中的信号放大、A/D变换、数据采集送入到计算机中,采用预先编制的优化程序对计算值与实测值相比较,即可快速地反推出颗粒群的尺寸分布。

夫朗和费激光衍射法在测量颗粒粒度方面具有

测量速度快、测量范围广、测量精度高、重复性好、适用对象广、不受被测颗粒折射率的影响、适于在线测量等优点。值得注意的是,只有被测颗粒粒径大于激光光波波长才能处理成夫朗和费衍射。虽然现在有夫朗和费衍射粒度仪能测定亚微米级颗粒粒度,但是由于存在多重衍射等问题导致测量结果误差较大。



1—He-Ne 激光器;2—扩束系统;3—颗粒槽;  
4—聚焦透镜;5—光电探测器;6—信号放大器;  
7—A/D 变换;8—数据采集;9—计算机

图 1 激光衍射粒度分析仪原理图

### 1.5.2 动态光散射法(Dynamic Light Scattering)

当颗粒粒度小于光波波长时,由瑞利散射理论,散射光相对强度的角分布与粒子大小无关,不能够通过对散射光强度的空间分布(即上述的静态光散射法)来确定颗粒粒度,动态光散射正好弥补了在这一粒度范围其他光散射测量手段的不足<sup>[14]</sup>,原理是当光束通过产生布朗运动的颗粒时,会散射出一定频移的散射光,散射光在空间某点形成干涉,该点光强的时间相关函数的衰减与颗粒粒度大小有一一对应的关系。通过检测散射光的光强随时间变化,并进行相关运算可以得出颗粒粒度大小。尽管如此,动态光散射获得的是颗粒的平均粒径,难以得出粒径分布参数。动态光散射法适于测定亚微米级颗粒,英国马尔文公司出产的SERIES4700C激光动态光散射粒度分析仪的测量范围为0.001~5  $\mu\text{m}$ 。

## 1.6 其他颗粒粒度测量方法

### 1.6.1 基于颗粒布朗运动的粒度测定方法<sup>[15]</sup>

布朗运动是悬浮于介质(气体或液体)中的微小颗粒与介质分子相互作用产生连续不断的无规则运动。尽管布朗运动看来复杂而无规则,但是,科学家对其深入研究还是揭示了布朗运动的某些统计规律,即在一定条件下和在一定时间内,颗粒所移动的平均位移均具有一定的数值,并且平均位移的平方与颗粒粒径成反比。据此,重庆大学光机精密机械研究所仔细研究了颗粒布朗运动规律和超细颗粒光学影响特征之后,提出了两种把光学显微镜、图像分析技术和光子相关技术相结合的测量方法,即基于颗粒布朗运动位移的中心轨迹法和基于颗粒布朗运

动速度的光缝法,并进行了可行性论证。基于颗粒布朗运动的粒度测定方法为精确测量超细微粒的粒径分布开拓了新的技术领域。

### 1.6.2 电泳法(Electrophoresis)

在电场力作用下,带电颗粒在悬浮体系中定向迁移,颗粒迁移率的大小与颗粒粒度有关,通过测量其迁移率可以计算颗粒粒度<sup>[6]</sup>。电泳法可以测量小于1 μm的颗粒粒径,但只能获得平均粒度,难以进行粒度分布的测量。国外电泳式粒度仪有美国库尔特公司的DELSA440SXZETA电势分析仪和英国马尔文公司的ZETASIZER3微电子电泳系统。

### 1.6.3 费氏法(Fisher Method)

费氏法属于稳流(层流)状态下的气体透过法。在恒定压力下,空气先透过被测颗粒堆积体,然后通过可调节的针形阀流向大气。根据空气透过颗粒堆积体时所产生的阻力和流量可以求得颗粒的比表面积及平均粒度<sup>[16]</sup>。费氏法是一种相对测量方法,测得的粒度称为费氏平均粒度,不能精确地反映颗粒的真实粒度,也不能和其他粒度测量方法所得结果进行比较,仅用来控制工艺过程和产品质量。典型产品有美国的费歇尔亚筛级粉末测定仪。

### 1.6.4 质谱法(Mass Spectrometry)

颗粒束质谱仪主要用于测量气溶胶中微小颗粒的粒度。目前,国外已有几个科研小组从事质谱法测定颗粒质量和粒度的研究,并且研究方法和技术路线各不相同。但是,其基本原理都是测定颗粒动能和所带电荷的比率  $mU^2/2Ze$ 、颗粒速度  $U$  和电荷数  $Z$ ,从而获得颗粒质量  $m$ ,结合颗粒形状和密度则可求得颗粒粒度<sup>[17]</sup>。气溶胶样品首先在入口处形成颗粒束,再经差动加压系统进入高真空区,在高真空区中用高速电子流将颗粒束离子化,然后用静电能量分析仪检测离子化颗粒动能和电荷之比,用速度分析仪测定颗粒速度,最后颗粒束进入颗粒检测器,通过分析计算获得气溶胶中微小颗粒的质量和粒度分布。质谱法测定颗粒的粒度范围一般为1~50 nm。

## 2 颗粒测量技术的发展

一般来说,颗粒粒度既取决于直接测量(或间接测量)的数值尺寸,也取决于测量方法。综上所述,由于各种颗粒粒度测量方法的物理基础不同,同一样品用不同的测量方法得到的粒径的物理意义甚至粒径大小也不同,如筛分法得到的是筛分径;显微镜

法、光散射法得到的是统计径;沉降法、电感应法和质谱法得到的是等效径。此外,不同的颗粒粒度测量方法的适用范围也不同。根据被测对象、测量准确度和测量精度等选择合适的测量方法是十分重要和必要的。

随着超细粉体材料在工业、国防、医药等领域的广泛应用,颗粒测量技术将向测量下限低、测量范围广、测量准确度和精确度高、重现性好等方向发展,因此对颗粒测量技术的要求也越来越高。综观各种颗粒测量方法和技术,为适应颗粒技术的发展光散射法、基于颗粒布朗运动的测量方法和质谱法等将更加完善并得到更广泛的应用。

### 参考文献

- [1] 郭纪远,李琳,陈树功.蔗糖结晶过程粒度分布及其控制[J].甜菜糖业,1989(5):23~26
- [2] (英)艾伦 T. 颗粒大小测定[M]. 喇华璞,童三多,施娟英译. 北京:中国建筑工业出版社,1984
- [3] 董祐嵩. 颗粒粒度与表面测量原理[M]. 上海:上海科技文献出版社,1989
- [4] 李莉,曾焯,朱凌,等. 有机粉末样品的分散及粒度分布测量研究[M]. 分析测试仪器通讯,1997,7(2):104~106
- [5] 谭正立. 炭素粉末颗粒粒度的测量方法及原理[M]. 炭素技术,1995(1):36~39
- [6] Allen T. Particle size measurement[M]. 4th edition. London: Chapman and Hall, 1990
- [7] 杨初平,刁岗,杨冠玲. 颗粒粒度测试技术[J]. 工科物理,1999,9(4):1~3,12
- [8] 王丽,孙本双,王战宏. 粉体粒度测试方法评价[J]. 粉体技术,1998,4(2):39~41
- [9] Barth H G. Modern methods of particle size analysis[M]. New York: John Wiley-interscience, 1984
- [10] 陈卫,何振江,杨冠玲,等. 超细粉体粒度测量技术现状和新方法的探索[J]. 重庆大学学报(自然科学版),1997,20(3):74~78
- [11] 孙兆奇,曹卓良. 用夫朗和费衍射法测定微粒直径[J]. 激光杂志,1998,19(3):30~37
- [12] Currv B. Application to particle size determination from light scattering measurements[J]. Applied Optics, 1989,28(7):1345~1355
- [13] 米凤文. 激光衍射粒度分析仪粒度分布求解方法的研究[J]. 光子学报,1999,28(2):151~154
- [14] 杨建文. 分段自动相关动态光散射测量亚微米粒度[J]. 光子学报,1998,18(5):602~606
- [15] 何振江,杨冠玲,陈卫,等. 利用颗粒布朗运动的粒度测量方法[J]. 重庆大学学报(自然科学版),1997,20(4):108~113
- [16] 李忠全,李红云. 费氏法测定粉末的平均粒度[J]. 粉末冶金工业,1999(6):42~46
- [17] Ziemann P J. Particle mass and size measurement using mass spectrometry[J]. Trends in Analytical Chemistry, 1998,17(1):322~328